

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-012023

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

B65D 65/40

B32B 27/00

B32B 27/34

B65D 1/09

C08G 69/26

(21)Application number : 2002-066738

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 12.03.2002

(72)Inventor : KIKUCHI ATSUSHI

KOMATSU IKUO

YAMADA TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 2001132905

Priority date : 27.04.2001

Priority country : JP

**(54) MULTI-LAYERED PLASTIC CONTAINER WITH GOOD CONSERVATIVE ABILITY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve a problem and improve transparency and characteristic in appearance of a multi-layered plastic container including a resin layer comprising a xylylene radical containing polyamide even after long-term storage and thermal treatment.

**SOLUTION:** In the multi-layered plastic container including a resin layer mainly comprising a xylylene radical containing polyamide, a heat generation peak with crystallization measured by a differential scanning calorimeter(DSC) on the resin layer of at least a barrel is 10 J/g or less, and a half width of the maximum of a diffraction profile at  $2\theta=0$  to 100 degrees measured by X-ray diffraction is 10 degrees or less.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a multilayer plastic container provided with a resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject, At least about said resin layer of a drum section. An exothermic peak accompanying crystallization measured with a differential scanning calorimeter (DSC). 2 theta which is 10 or less J/g and was measured by an X diffraction = a multilayer plastic container, wherein half breadth of the maximum of a diffraction profile in 0 thru/or 100 degrees is 10 degrees or less.

[Claim 2]The multilayer plastic container according to claim 1, wherein xylylene group content polyamide resin is the polyamide derived from a diamine component which makes xylylene diamine a subject, and an aliphatic dicarboxylic acid component.

[Claim 3]The multilayer plastic container according to claim 1 or 2, wherein an interlayer of a multilayer plastic container consists of a resin layer which makes said xylylene group content polyamide a subject and an inside-and-outside layer consists of thermoplastic polyester.

[Claim 4]The multilayer plastic container according to any one of claims 1 to 3 being that in which a resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject also contains an oxidizing organic component and a transition metal catalyst.

[Claim 5]The multilayer plastic container according to any one of claims 1 to 4, wherein b value by a color difference meter of a drum section is 2.5 or less.

[Claim 6]The multilayer plastic container according to any one of claims 1 to 5, wherein Hayes of a drum section is 4% or less.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, it is related with the multilayer plastic container excellent in preservability.

Therefore, it is related with improvement in the preservability of the multilayer plastic container which equipped details with xylylene group content polyamide as an interlayer more.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although a metal can, a glass bottle, various plastic containers, etc. are conventionally used as a container of a packed body, the deterioration of contents and the flavor fall by the oxygen which remains in a container, or the oxygen which penetrates a container wall pose a problem.

[0003]In particular, in the metal can or the glass bottle, to the oxygen penetration which lets a container wall pass being zero, and only the oxygen which remains in a container being a problem, in the case of a plastic container, it produces to the order which the oxygen penetration which lets a container wall pass cannot disregard, and has been a problem in respect of the preservability of a contents article. In order to prevent this, in the plastic container, a container wall is made into multilayer structure and using the resin of them for which it has acid-proof matter permeability much more especially as an interlayer at least is performed.

[0004]Using xylylene group content polyamide as a gas barrier nature resin layer in a multilayered container is known for many years, Using for absorption of the oxygen which blends a deoxidant with thermoplastics and penetrates a container wall is also known for many years (for example, JP,62-1824,B, JP,1-278344,A, the Patent Publication Heisei No. 500846 [ two to ] gazette).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the multilayered container provided with the resin layer which consists of xylylene group content polyamide, the increase in Hayes by nebula and yellowing are conspicuous the inside of storage, and after heat treatment, and there is a problem that commodity value is spoiled.

[0006]Therefore, in the multilayer plastic container provided with the resin layer which consists of xylylene group content polyamide, the purpose of this invention solves the above-mentioned problem, and is in raising the transparency and appearance properties of a container in spite of prolonged preservation and heat treatment.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In a multilayer plastic container which was provided with a resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject according to this invention, At least about said resin layer of a drum section. 2 theta which an exothermic peak accompanying crystallization measured with a differential scanning calorimeter (DSC) is 10 or less J/g, and was measured by an X diffraction = a multilayer plastic container, wherein half breadth of the maximum of a diffraction profile in 0 thru/or 100 degrees is 10 degrees or less is provided. It is the polyamide derived in a multilayer plastic container of this invention from a diamine

component which 1. xylylene group content polyamide resin makes xylylene diamine with a subject, and an aliphatic dicarboxylic acid component, 2. Consisting [ an interlayer of a multilayer plastic container consists of a resin layer which makes said xylylene group content polyamide a subject, and / an inside-and-outside layer / of thermoplastic polyester ] \*\* is preferred. In this invention, a resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject can also be used as a gas barrier nature resin layer by independent [ its ], makes this resin layer also contain an oxidizing organic component and a transition metal catalyst, and can also be used as a gas barrier nature resin layer and oxygen absorbent layer. In a multilayer plastic container of this invention, it is preferred that b value by a color difference meter of a drum section is 2.5 or less and that Hayes of a drum section is 4% or less.

[0008]

[Embodiment of the Invention][Function] — the multilayer plastic container of the present invention, although it has the resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject, 2 theta which the exothermic peak accompanying crystallization measured with the differential scanning calorimeter (DSC) is 10 or less J/g, and was measured by the X diffraction about said resin layer of the drum section at least = It is the feature that the half breadth of the maximum of the peak profile in 0 thru/or 100 degrees is 10 degrees or less, A structural change of the xylylene group content polyamide under storage of a container or after heat treatment of a container can be controlled by this, and, as a result, b value by Hayes of a container or a color difference meter can be maintained to an initial value.

[0009]Generally the crystal of a polymer as well as the crystal of the usual compound has energy in a low state, there are receipts and payments of heat in transition between a crystal and \*\*\*\*\*, when vanishing a crystal by melting etc., an endothermic is carried out, and generating heat is accepted when making it crystallize from an amorphous state on the other hand. These phenomena are observed as an endothermic peak and an exothermic peak by measurement by a differential scanning calorimeter (DSC), respectively.

[0010]Drawing 1 of an accompanying drawing is a differential scanning calorimetry curve about an example of the polyamide derived from xylylene diamine and adipic acid, in the horizontal axis, temperature and a vertical axis show the heat flow, as for the endothermic peak, it is shown upward as a peak of a convex and the exothermic peak is shown downward as a peak of a convex.

[0011]In this invention, it becomes possible to maintain Hayes of a container on the almost same low level as an initial value by considering it as the range of 10 or less J/g which mentioned above the exothermic peak at the crystallization temperature of the xylylene group content polyamide layer in a multilayer plastic container.

[0012]Please refer to drawing 2 of an accompanying drawing. As for drawing 2, in crystallization calorific value, the xylylene group content polyamide and crystallization calorific value of 2.3 J/g plot the relation between a storage time (Sun.) and Hayes (%) of a container drum panel part about the xylylene group content polyamide of 38.5 J/g. As opposed to according to this result, passing in the xylylene group content polyamide which exceeds the range which crystallization calorific value specified by this invention, and the haze value increasing in monotone with the time, It is clear that the haze value is controlled irrespective of temporality by the same low level as an initial value in the xylylene group content polyamide which has crystallization calorific value within limits specified by this invention.

[0013]Although it exists in the amorphous state in xylylene group content polyamide resin with the calorific value at the crystallization temperature as used in this specification, That the quantity of the amorphous components which can be crystallized by passing crystallization temperature, i.e., the quantity of the amorphous components which can be crystallized, is expressed, and there is little this quantity ing and 10J /or less, It means that the thing in which inner crystallization of the amorphous components of polyamide is possible has structure which most portion has already crystallized or cannot carry out thermal crystallization easily.

[0014]In the multilayer plastic container of this invention, generally Hayes of a drum section is 4% or less, and it is thought of because it has structure which thermal crystallization does not produce easily as above-mentioned in spite of prolonged temporality that Hayes is controlled by

the same low level as an initial value.

[0015]2 theta which measured the xylylene group content polyamide resin layer in the multilayer plastic container of this invention by the X diffraction = it has the feature that the half breadth of the maximum of the diffraction profile of 0 to 100 degrees is 10 degrees or less. It can ask for the above-mentioned diffraction peak by the X diffraction by curve PSPC micro diffractometer. In the above-mentioned X-ray diffraction method, since the peak of air dispersion also appears together, a true peak can be searched for by measuring the diffraction peak about a sample, measuring a diffraction peak without a sample subsequently, and deducting the latter peak from the former peak.

[0016]In measurement of this diffraction peak, X-rays are vertically entered in the test portion side of the xylylene group content polyamide layer taken out from the drum section of the container, As opposed to the field containing X linear-light axis and the curving mold PSPC (Position Sensitive Proportional Counter), It sets so that the shaft orientations of a bottle may become a right angle (strength of the orientation of a height direction), and parallel (strength of the orientation of a circumferencial direction), and the diffraction intensity in Bragg angle (2 theta) =0-100 degree is made to record on the curving mold PSPC.

[0017]Drawing 3 shows an example of the X diffraction image about the xylylene group content polyamide layer of the drum section of the container of this invention which was carried out in this way and measured. In drawing 3, the curve A is a diffraction pattern about a sample, the curve B is a diffraction pattern attached without a sample, and the curve C is a diffraction pattern of these differences. It asks for peak height H of the diffraction pattern C, and the horizon is drawn in the position of height H / 2, and it asks for full-width-at-half-maximum  $D_{1/2}$ .

[0018]Generally, at the X diffraction of a crystal, it is a formula (1) of following Bragg.

$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots (1)$

It is known that n is a degree among a formula, lambda is the wavelength of X-rays, dhkl is a spacing of (hkl) of a crystal, and an intensity peak will appear in interference when theta satisfies \*\* which is an angle of diffraction, and it is a formula (2) of following Scherrer also between the sharpness of this interference peak, and the size of a crystal.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{H \cos \theta} \dots (2)$$

the size of a direction with  $L_{hkl}$  vertical to the field (hkl) of a crystal and K have about 0.9 constant among a formula, H has the half breadth (radian) of an interference peak, and lambda and theta have the same relation as said formula (1) come out of and expressed.

[0019]Since the X diffraction profile made into the problem by this invention is based on the molecular orientation of xylylene group content polyamide, The fact [ of the maximum of this profile / half breadth  $D_{1/2}$  ] that it is small shows that the grade of the molecular orientation of the xylylene group content polyamide layer in the multilayered container of this invention, i.e., the grade of orientation crystallization, is large.

[0020]In this invention, a close relation is accepted in the crystallization calorific value of the xylylene group content polyamide mentioned above, and X diffraction full-width-at-half-maximum  $D_{1/2}$ . Crystallization calorific value in the xylylene group content polyamide besides this invention range of 38.5 J/g. As opposed to half breadth  $D_{1/2}$  of the maximum of an X diffraction profile being 12.1 degrees (height direction) and 11.0 degrees (circumferencial direction), Crystallization calorific value is [ X diffraction full-width-at-half-maximum  $D_{1/2}$  ] 8.5 degrees (height direction) and 9.9 degrees (circumferencial direction) in the xylylene group content polyamide of this invention within the limits of 2.3 J/g. In the xylylene group content polyamide resin layer in the multilayer plastic container of this invention, when the grade of the molecular orientation of a xylylene group content polyamide layer, i.e., the grade of orientation crystallization, becomes large, it is believed that the thermal crystallization (lamellae-izing) by

temporality is controlled.

[0021]It is believed that the grade of the molecular orientation of a xylylene group content polyamide layer, i.e., the grade of orientation crystallization, is useful also for \*\*\*\*\* in yellowing by the temporality of a xylylene group content polyamide resin layer or heat treatment in addition to the advantage mentioned above.

[0022]Generally b value by a color difference meter can estimate the grade of yellowing of resin. The brightness L in a color difference formula and the color coordinates a and b in a hunter's color difference formula are specified to JIS Z8730-1995, and according to the above-mentioned color difference meter, the direct reading of the above-mentioned coordinate value L, a, and b can be carried out.

[0023]Please refer to drawing 4 of an accompanying drawing. Drawing 4, Half breadth  $D_{1/2}$  of the maximum of an X diffraction profile 8.5 degrees. (Height direction) And half breadth  $D_{1/2}$  of the maximum of the xylylene group content polyamide of 9.9 degrees (circumferencial direction) and an X diffraction profile about the xylylene group content polyamide of 12.1 degrees (height direction) and 11.0 degrees (circumferencial direction). The relation between a storage time (Sun.) and b value of a container drum panel part is plotted. As opposed to according to this result, early b value being large in the xylylene group content polyamide layer which exceeds the range which half breadth  $D_{1/2}$  of the maximum of an X diffraction profile specified by this invention, passing moreover, and b value increasing in monotone with the time, In the xylylene group content polyamide layer which has half breadth  $D_{1/2}$  of the maximum of an X diffraction profile within limits specified by this invention, b value can be controlled or less to 2.5, and it is clear that the same low level as an initial value controls b value irrespective of temporality.

[0024]As at least one resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject as it stated above according to this invention, To 10 or less J/g, the exothermic peak accompanying measured crystallization and by controlling the half breadth ( $D_{1/2}$ ) of the maximum of an X diffraction profile at 10 degrees or less, A structural change of the xylylene group content polyamide under storage of a container or after heat treatment of a container can be controlled, as a result, the transparency of a container can be maintained, yellowing can be prevented, and the commodity value of a container can be raised.

[0025][Multilayer plastic container] In drawing 5 in which an example of the multilayer plastic container by this invention is shown, this container is the bottle formed of the biaxial stretching blow molding of multilayer resin preforming, and is provided with the top neck part 1, the shoulder 2, the drum section 3, and the pars basilaris ossis occipitalis 4. The stretch orientation of the shoulder 2, the drum section 3, and the pars basilaris ossis occipitalis 4 of this container is carried out.

[0026]In drawing 6 in which an example of the section structure of this container is shown, the drum section and the pars basilaris ossis occipitalis at least consist of the interlayer 10 who consists of xylylene group content polyamide, the inner layer 11 which consists of other thermoplastics of molecular orientation nature, and the outer layer 12. As for the inner layer 11 and the outer layer 12, being formed from thermoplastic polyester is preferred.

[0027][Xylylene group content polyamide] What has an amide repeating unit derived as xylylene group content polyamide used for this invention from the diamine component which uses xylylene diamine as a main ingredient, and a dicarboxylic acid component is used. As xylylene diamine, although m-xylylene diamine and/or p-xylylene diamine are preferred, Other diamine components may contain and as other diamine components, For example 1,6-diaminohexan, 1,8-diaminooctane, a 1,10-diaminodecane, the carbon numbers 4-25, such as a 1,12-diaminododecane, — especially — the straight chain shape or branched-chain alkylene diamine of 6-18. Bis(aminomethyl)cyclohexane, bis(4-aminocyclohexyl)methane, Alicycle fellows diamine, such as 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl dicyclohexyl methane especially bis(4-aminocyclohexyl)methane, 1,3-bis(aminocyclohexyl)methane, and 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane, etc. are mentioned. As a dicarboxylic acid component, aromatic dicarboxylic acid, such as the aliphatic dicarboxylic acid of the carbon numbers 4 thru/or 15 and terephthalic acid of succinic acid,

adipic acid, sebacic acid, decane dicarboxylic acid, undecane dicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, etc., and isophthalic acid, is mentioned, for example.

[0028]Of course, the xylylene group content polyamide can also contain the polyamide unit derived from aminocarboxylic acid or its lactam, and it as an aminocarboxylic acid ingredient, Aromatic aliphatic series aminocarboxylic acid, such as aliphatic series aminocarboxylic acid, for example, omega-aminocaproic acid, omega-aminooctanoic acid, omega-aminoundecanoic acid, and omega-aminododecanoic acid, for example, \*\*\*\*- aminomethyl benzoic acid, \*\*\*\*- aminophenyl acetic acid, etc., etc. can be mentioned.

[0029]As xylylene group content polyamide, specifically, Polymetaxylylene adipamide, polymetaxylylene SEBAKAMIDO, polymetaxylylene SUBERAMIDO, Homopolymers, such as polyparaxylylene PIMERAMIDO and polymetaxylylene AZERAMIDO, And the meta-xylylene / PARAKI silylene adipamide copolymer, a metaxylylene-paraxylylene pimelamide copolymer, Copolymers, such as meta-xylylene / PARAKI silylene SEBAKAMIDO copolymer, meta-xylylene / PARAKI silylene AZERAMIDO copolymer, Or the aliphatic diamine like an ingredient and hexamethylenediamine of these homopolymers or a copolymer, The alicyclic diamine like a piperazine, the aromatic diamine like Para -\*\*\*\* (2 aminoethyl) benzene, Although the copolymer which carried out copolymerization of the aromatic aminocarboxylic acid like the aromatic dicarboxylic acid like terephthalic acid, the lactam like epsilon caprolactam, omega-aminocarboxylic acid like 7-aminoheptanoic acid, and \*\*\*\*- aminomethyl benzoic acid, etc. is mentioned, The diamine component which uses m-xylylene diamine and/or p-xylylene diamine as the main ingredients, The polyamide obtained from aliphatic dicarboxylic acid and/or aromatic dicarboxylic acid can use conveniently especially.

[0030]The xylylene group content polyamide used for this invention may be manufactured in itself by the publicly known polymerizing method, for example, a melt polymerization method, interfacial polymerization, and a solid-state-polymerization method. Acylation which may be among the manufacturing process of this polyamide, or what performed arbitrary reforming treatment after manufacture may be used for, for example, blocks this to a terminal amino group may be performed.

[0031]As for these xylylene group content polyamide resin, it is desirable 1.3 thru/or 4.2, and for the relative viscosity (etarel) measured at the concentration of 1.0 g/dl and the temperature of 20 \*\* among 98% sulfuric acid to be especially within the limits of 1.5 thru/or 3.8 from the mechanical property of a container and the ease of processing.

[0032]In this invention, can also use the resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject as a gas barrier nature resin layer by independent [ its ], and as already pointed out, This resin layer is made to also contain an oxidizing organic component and a transition metal catalyst, and it can also use as a gas barrier nature resin layer and oxygen absorbent layer.

[0033]In the case of the latter, what has a functional group at a side chain or the end, and can oxidize as an oxidizing organic component is used. As for the organic component in which this oxidation is possible, what has an activity carbon atom which can perform drawing of hydrogen easily is preferred, and as such an activated carbon atom, Although not necessarily limited to this, the carbon atom which adjoins a carbon-carbon double bond, the tertiary carbon atom which the carbon side chain combined, and an active methylene group are mentioned. On the other hand, as a functional group which exists in a side chain or an end, a carboxylic acid group, carboxylic anhydride groups, the basis of carboxylate, a carboxylate group, a carboxylic amide group, a carbonyl group, a hydroxyl group, etc. are mentioned.

[0034]It is preferred to use polyene oligomer thru/or polymer which denaturalized with acid thru/or an acid anhydride as an oxidizing organic component. Oligomer thru/or polymer which includes the unit derived from polyene with 4-20 carbon atoms, a chain thru/or annular conjugate, or disconjugate polyene as this polyene is used suitably. As these monomers, for example Conjugated diene;1,4-hexadienes, such as butadiene and isoprene, 3-methyl-1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 4,5-dimethyl- 1,4-hexadiene, Chain nonconjugated diene, such as 7-methyl-1,6-octadien; Methyl tetrahydro indene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 5-

vinylidene-2-norbornene, Annular nonconjugated diene;2,3-diisopropylidene- 5-norbornene, such as 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene and a dicyclopentadiene, Trien, such as 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene and 2-propenyl-2,2-norbornadiene, chloroprene, etc. are mentioned.

[0035]Such polyenes are independent, are two or more sorts of combination, or are included in the form of a homopolymer, a random copolymer, a block copolymer, etc. in combination with other monomers. As polyene and a monomer used in combination, Alpha olefin with 2-20 carbon atoms, for example, ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetra decene, 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-nonadecen, 1-eicosen, 9-methyl-1-decene, 11-methyl-1-dodecen and 12-ethyl-1-tetra decene are mentioned, and, otherwise, it is usable in monomers, such as styrene, vinyltoluene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl acetate, methyl methacrylate, and ethyl acrylate.

[0036]As a polyene system polymer, specifically Polybutadiene (BR), Although polyisoprene (IR), isobutylene isoprene rubber (IIR), crude rubber, nitril butadiene rubber (NBR), a styrene butadiene rubber (SBR), chloroprene rubber (CR), ethylene propylene diene rubber (EPDM), etc. can be mentioned, It is not limited to these examples.

[0037]The carbon-carbon double bond in particular in a polymer is not limited, but may exist in a main chain in the form of a vinylene group, or may exist in the side chain in the form of a vinyl group.

[0038]As for these polyene system polymers, it is preferred that a carboxylic acid group, carboxylic anhydride groups, and a hydroxyl group are introduced. As a monomer used for introducing these functional groups, the ethylene system unsaturated monomer which has the above-mentioned functional group is mentioned.

[0039]. [ as these monomers ] [ using unsaturated carboxylic acid or these derivatives ] [ desirably and specifically ] [ bicyclo / alpha, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, boletic acid, itaconic acid, citraconic acid, and tetrahydrophthalic acid, beta-unsaturated carboxylic acid, and ] 2, [2, 1] Bicyclo [ alpha, such as unsaturated carboxylic acid, such as hept 2-ene-5,6-dicarboxylic acid, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous citraconic acid, and tetrahydro phthalic anhydride, beta unsaturated carboxylic acid anhydride, ] 2, [2, 1] The anhydride of unsaturated carboxylic acid, such as a hept 2-ene- 5,6-dicarboxylic anhydride, is mentioned.

[0040]Although the acid denaturation of a polyene system polymer makes base polymer the resin which has a carbon-carbon double bond and is manufactured by carrying out the graft copolymerization of unsaturated carboxylic acid or its derivative to this base polymer by a publicly known means in itself, It can manufacture also by carrying out random copolymerization of the polyene mentioned above, unsaturated carboxylic acid, or its derivative.

[0041]As for the especially suitable acid denaturation polyene system polymer for the purpose of this invention, it is preferred to contain unsaturated carboxylic acid thru/or its derivative in% of the amount of 0.01 thru/or 10 mol. If the content of unsaturated carboxylic acid thru/or its derivative is in the above-mentioned range, the distribution to the thermoplastics of an acid denaturation polyene system polymer will become good, and absorption of oxygen is also performed smoothly. The hydroxyl group denaturation polyene system polymer which has a hydroxyl group can also be used for an end good.

[0042]As for the polyene system polymer used for this invention, it is preferred that the viscosity at 40 \*\* is in the range of 1 thru/or 200 Pa-s in respect of the processability of an oxygen uptake nature resin composition.

[0043]As a transition metal catalyst used in the mode of the latter of this invention, although periodic table metal of the 8th group ingredients, such as iron, cobalt, and nickel, are preferred - others - the 1th, such as copper and silver, - the metallic component of VII fellows, such as a VI group, manganese, etc., such as the Vth fellows of metals of the 4th group, such as group metal:tin, titanium, and a zirconium, and vanadium and chromium, can be mentioned. Also among these metallic components, oxygen absorption rate of a cobalt component is large, and it is suitable for especially the purpose of oxygen uptake.



[0044] Generally a transition metal catalyst is used in the form of the inorganic acid salt of a low valence of the above-mentioned transition metal, organic acid salt, or complex salt. As an inorganic acid salt, Lynn oxy acid salts, such as an oxy acid salt of nitrogen, such as an oxy acid salt of sulfur, such as halide, such as a chloride, and sulfate, and a nitrate, and an phosphate, a silicate, etc. are mentioned. On the other hand, although carboxylate, a sulfonate, phosphonate, etc. are mentioned as organic acid salt, Carboxylate is suitable for the purpose of this invention, and as the example, Acetic acid, propionic acid, isopropionic acid, butanoic acid, isobutane acid, Pentanoic acid, isopentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, isoheptanoic acid, Octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, nonanoic acid, 3,5,5-trimethylhexanoate, Decanoic acid, neo decanoic acid, undecanoic acid, lauric acid, myristic acid, Transition metal salt, such as pulmitic acid, margarine acid, stearic acid, arachin acid, Linder acid, tsuzuic acid, a petroselinic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic acid, arachidonic acid, formic acid, oxalic acid, sulfamic acid, and naphthenic acid, is mentioned. On the other hand, as a complex of a transition metal, it is used by the complex with beta-diketone or beta-keto acid ester, and as beta-diketone or beta-keto acid ester, For example, an acetylacetone, ethyl acetoacetate, 1,3-cyclohexa dione, Methylenebis 1,3-cyclohexa dione, 2-benzyl-1,3-cyclohexa dione, Acetyl tetralone, palmitoyl tetralone, stearoyl tetralone, Benzoyl tetralone, 2-acetylcyclohexanone, 2-benzoylcyclohexanone, A 2-acetyl-1,3-cyclohexanedione, benzoyl-p-KURORU benzoylmethane, Bis(4-methylbenzoyl) methane, bis(2-hydroxybenzoyl)methane, A benzoylacetone, TORIBENZO yl methane, diacetylbenzoylmethane, Stearoyl benzoylmethane, palmitoyl benzoylmethane, lauroyl benzoylmethane, Dibenzoylmethane, bis(4-KURORU benzoyl)methane, bis(methylene-3,4-dioxybenzoyl)methane, a benzoylacetyl phenylmethane, stearoyl (4-methoxy benzoyl) methane, butanolyacetone, JISUTE aroyl methane, An acetylacetone, stearoyl acetone, bis(cyclohexa noil)-methane, dipivaloyl methane, etc. can be used.

[0045] In the gas barrier nature and the oxygen uptake nature resin composition which are used by this invention, it is preferred that the oxidizing organic component contains 0.01 thru/or 10% of the weight. Especially in this resin composition, it is preferred that the transition metal catalyst contains at least 300 ppm in the amount of 310 thru/or 800 ppm by the amount conversion of metal.

[0046] Various means can be used in order to blend an oxidizing organic component and a transition metal catalyst with xylylene group content polyamide. There is no exceptional order in this combination, and it may blend in arbitrary order. For example, both mixed material can be easily prepared by dry-type-blending or melt blending an oxidizing polymer at xylylene group content polyamide. On the other hand, as compared with xylylene group content polyamide or an oxidizing organic component, since a transition metal catalyst is little, In order to blend homogeneously, generally a transition metal catalyst is dissolved in an organic solvent, and it is good this solution, powder, granular xylylene group content polyamide, or to mix an oxidizing organic component further and to dry this mixture under an inert atmosphere as occasion demands.

[0047] As a solvent in which a transition metal catalyst is dissolved, methanol, ethanol, Alcoholic solvent, such as butanol, wood ether, diethylether, Ether system solvents, such as methyl ethyl ether, a tetrahydrofuran, and dioxane, It is good to use by the concentration that hydrocarbon system solvents, such as ketone solvent, such as methyl ethyl ketone and cyclohexanone, n-hexane, and cyclohexane, can be used, and generally the concentration of a transition metal catalyst will be 5 thru/or 90 % of the weight.

[0048] Mixing of xylylene group content polyamide, an oxidizing organic component, and a transition metal catalyst and subsequent preservation are good to carry out in a non-oxidizing atmosphere so that oxidation on the preceding paragraph story of a constituent may not arise. Mixing or desiccation under decompression or in a nitrogen air current is preferred for this purpose. This mixing and desiccation can be performed on the preceding paragraph story of a forming cycle using a vent type, or an extrusion machine and a catapult with a dryer. Prepare the masterbatch of the xylylene group content polyamide which contains a transition metal catalyst by comparatively high concentration, and/or an oxidizing organic component, and a dry type blend is carried out with the xylylene group content polyamide in which this masterbatch is not

blended, Gas barrier nature and an oxygen uptake nature resin composition can also be prepared. When using polyamide resin as xylylene group content polyamide by this invention, it is good to use for shaping which is dried for 2 thru/or 6 hours and is later mentioned under decompression of 0.5 thru/or 2mmHg at the temperature of 120 thru/or 180 \*\* which is a general drying condition.

[0049]Although it generally is not required for using-by this invention gas barrier nature, and an oxygen uptake nature resin layer, a publicly known activator can be blended in itself by request. Although the suitable example of an activator is not limited to this, they are a hydroxyl group and/or carboxyl group containing polymers, such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, an ethylene vinyl alcohol copolymer, an ethylene methacrylic acid copolymer, and various ionomers. 30 or less weight sections per xylylene group content polyamide 100 weight section of of especially these hydroxyl groups and/or carboxyl group containing polymers can be blended in the quantity of 0.01 thru/or 10 weight sections.

[0050]In the xylylene group content polyamide layer used for this invention. Publicly known resin combination drugs, such as lubricant, such as a bulking agent, colorant, heat-resistant stabilizer, weathering stabilizer, an antioxidant, an antiaging agent, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, metal soap, and a wax, resin for refining, or rubber, can be blended according to a publicly known formula in itself. For example, intrusion of resin to a screw is improved by blending lubricant. As lubricant, metal soap, such as magnesium stearate and calcium stearate, A flow, nature or synthetic paraffin, micro wax, polyethylene wax, The thing of the hydrocarbon system of chlorination polyethylene wax etc., stearic acid, The thing of fatty acid systems, such as lauric acid, octadecanamide, the Barh Myzin acid amide, Oleic amide, an ESHIRU acid amide, methylenebis stearamide, The thing of fatty acid monoamide systems, such as ethylene-bis-stearamide, or a bisamide system, Generally the things of the alcohol system of the thing of ester systems, such as butyl stearate, hydrogenated castor oil, and ethylene glycol monostearate, cetyl alcohol, stearyl alcohol, etc. and those mixed stock are used. The range of 50 thru/or 1000 ppm is suitable for the addition of lubricant on a xylylene group content polyamide standard.

[0051]As for the gas barrier nature and the oxygen uptake nature polyamide resin composition which are used for this invention, in xylylene group content polyamide, after a melt blend, the continuous phase (matrix) and the oxidizing organic component exist as disperse phases. As for the oxidizing organic component which is a disperse phase, it is preferred that particle diameter is 400 nm or less in respect of oxygen uptake nature or a moldability. That is, if this distributed particle diameter exceeds rather than a mentioned range, since oxygen uptake nature will fall as compared with the case where it is in a mentioned range, it is not desirable, and it is not desirable in respect of a moldability and a white blush mark.

[0052][Multilayered constitution] Although the thermoplastic polyester which is used with a xylylene group content polyamide layer and in which stretch blow molding and thermal crystallization are possible as other resin layers, especially ethylene terephthalate system thermoplastic polyester are advantageously used in this invention, Of course, mixed material with other polyester, such as polybutylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, or polycarbonate, arylate resin, etc. can also be used.

[0053]The ethylene terephthalate system thermoplastic polyester used for this invention, In an ester repeating unit, generally, occupy an ethylene terephthalate unit and a glass transition point (T<sub>g</sub>) especially more than 80 mol % 50 thru/or 90 \*\* mostly at 55 thru/or 80 \*\*. [ more than 70 mol % and ] Thermoplastic polyester which is 200 thru/or 275 \*\* in melting point (T<sub>m</sub>) especially at 220 thru/or 270 \*\* is preferred.

[0054]Although gay polyethylene terephthalate is preferred in respect of heat resistance or heat-resistant pressure nature, copolymerized polyester containing a small quantity of ester units other than an ethylene terephthalate unit can also be used.

[0055]As dibasic acid other than terephthalic acid, alicycle fellows dicarboxylic acid; succinic acid, such as aromatic-dicarboxylic-acid; cyclohexanedicarboxylic acid, such as isophthalic acid, phthalic acid, and naphthalene dicarboxylic acid, It is mentioned by one sort or two sorts or more of combination of aliphatic-dicarboxylic-acid;, such as adipic acid, sebacic acid, and dodecane

dione acid, and as diol components other than ethylene glycol, One sort, such as an ethyleneoxide addition of propylene glycol, 1,4-butanediol, a diethylene glycol, 1,6-hexylene glycol, cyclohexane dimethanol, and bisphenol A, or two sorts or more are mentioned.

[0056]To ethylene terephthalate system thermoplastic polyester, the comparatively high polyethylenenaphthalate of a glass transition point, The composite which blended 5% – about 25% for polycarbonate or polyarylate can be used, and, thereby, the material strength at the time of relatively high temperature can be raised. Polyethylene terephthalate and a comparatively high material of the above-mentioned glass transition point can also be laminated and used.

[0057]The ethylene terephthalate system thermoplastic polyester to be used should have a molecular weight which is sufficient for forming a film at least, and the thing of an ejection grade or an extrusion grade is used according to a use. As for especially the intrinsic viscosity (I. V.), what is generally in the range of 0.63 thru/or 1.3 dL/g 0.6 thru/or 1.4 dL/g is desirable.

[0058]Adhesive resin can also be made to intervene as occasion demands in manufacture of a multilayered container between each resin layer. As such adhesive resin, carboxylic acid, a carboxylic anhydride, carboxylate, 1 thru/or 700 milliequivalents (meq) / 100g resin, and the thermoplastics especially contained by the concentration of 10 thru/or 500 meq(s)/100g resin are mentioned to a main chain or a side chain in the carbonyl (–CO–) basis based on carboxylic amide, carboxylate, etc. The suitable example of adhesive resin An ethylene-acrylic acid copolymer, an ion bridge construction olefine copolymer, They are maleic anhydride graft polyethylene, maleic anhydride graft polypropylene, acrylic acid graft polyolefin, an ethylene-vinylacetate copolymer, copolymerized polyester, etc.

[0059]In the multilayer plastic container of this invention, although the thickness of a drum section is different also by the capacity (eyes) of a container, or the use of a container, it is good for 30 thru/or 7000 micrometers of the whole thickness to be in the range which is especially 50 thru/or 5000 micrometers. On the other hand, the thickness of the xylylene group content polyamide resin layer should be at least 1 micrometers or more, and it is preferred to have 1 thru/or 15% of thickness of the whole thickness. A xylylene group content polyamide resin layer may exist as a single interlayer, or may exist as two or more interlayers, and the thermoplastic polyester resin layer which constitutes an inside-and-outside layer may intervene among the latter interlayers of case plurality.

[0060][A multilayer plastic container and its manufacture] the multilayer plastic container of this invention, The multilayer preform of corresponding multilayer structure can be manufactured and it can manufacture by heating this multilayer preform to extension temperature, pulling and extending this preforming to shaft orientations, and carrying out blow extension in a hoop direction, and carrying out heat setting as occasion demands. This stretch-blow-molding process or the conditions from which the crystallization exothermic peak of xylylene group content polyamide will be 10 or less J/g, and the X diffraction full width at half maximum ( $D_{1/2}$ ) will moreover be 10 degrees or less in a heat setting process should be chosen further.

[0061]Manufacture of a multilayer preform can be performed with a publicly known molding method in itself, For example, a coinjection-molding method which co-injects the coextrusion process:xylylene group content polyamide which co-extrudes xylylene group content polyamide and thermoplastic polyester, and thermoplastic polyester in a metallic mold : Thermoplastic polyester, A serial radiation method which ejects xylylene group content polyamide and thermoplastic polyester one by one in a metallic mold: The co-extrusion thing of xylylene group content polyamide and thermoplastic polyester can be manufactured with compression forming which carries out compression molding with a core mold and a cavity mold. As for a xylylene group content polyamide resin interlayer, also when based on which method of these, the preforming formed should be in the supercooling state, i.e., an amorphous state, and it is preferred to inner-\*\* in the inside-and-outside layer of thermoplastic polyester.

[0062]Although it is preferred to carry out by a cold-parison method as above-mentioned as for shaping and stretch blow molding of a multilayer preform, it should be understood that it is applicable also to the hot parison method which performs stretch blow molding without cooling the multilayer preform formed thoroughly.

[0063]In advance of stretch blow molding, preheating of the preforming is carried out to extension appropriate temperature by means, such as a hot wind, an infrared heater, and high-frequency induction heating, as occasion demands. The temperature requirement is good for there to be 85 thru/or 120 \*\* in the range which is especially 95 thru/or 110 \*\*, when an inside-and-outside layer is thermoplastic polyester.

[0064]Supply a publicly known stretch-blow-molding in a plane in itself, set in a metallic mold, and \*\*\*\* extension is carried out by pushing of an extension stick in shaft orientations, and this preforming is extended to a hoop direction by the entrainment of a fluid.

[0065]The draw magnification in the last bottle with 1.5 thru/or 25 times and shaft-orientations draw magnification with area magnification 1.2 thru/or 6 times, It is good to choose the draw magnification that the half breadth ( $D_{1/2}$ ) of the maximum of the X diffraction profile of a xylylene group content polyamide layer will be 10 degrees or less, and sufficient biaxial orientation for a thermoplastic polyester layer is given from 1.2 thru/or 4.5 times as many ranges with hoop direction draw magnification.

[0066]Heat setting of the bottle by which stretch blow molding was carried out can also be carried out by a publicly known means in itself. It is the one mold method, and heat setting can also be performed in a blow molding die, and it is the two mold method and a heat setting public-funds type separate from a blow molding die can also perform it. The range of 100 thru/or 200 \*\* is suitable for the temperature of heat setting.

[0067]So that it may be illustrated as other stretch blow molding by the patent No. 2917851 gazette concerning the applicant of this application, After using preforming as the primary blow molding object of a larger size than the last blow molding object using a primary blow mold and carrying out heat shrinking of this primary blow molding object subsequently, the two-step stretch blow molding which performs biaxial stretching blow molding using a secondary blow mold, and is used as the last blow molding object is mentioned. According to this stretch blow molding, the extension thinning of the pars basilaris ossis occipitalis is fully carried out, and the blow molding object excellent in restoration between heat, modification of the pars basilaris ossis occipitalis at the time of heat sterilization, and shock resistance can be acquired.

[0068]The multilayer plastic container of this invention may not be limited to the biaxial-stretching-blow-molding bottle mentioned above, but may be an extension shaping plastic multilayered container of the form of a cup etc. Namely, by manufacturing the multilayered sheet which uses an interlayer and thermoplastic polyester as an inside-and-outside layer for xylylene group content polyamide, and giving this multilayered sheet to means, such as vacuum forming, pressure forming, bulging, and plug assist forming, The cup shape multilayer plastic container in which the drum section was extended at least can be manufactured.

[0069]The multilayer plastic container of this invention is useful as a container which can prevent the flavor fall of the contents by oxygen. As contents with which it can be filled up, by a drink, beer, wine, fruit juice, With foodstuffs, carbonic acid soft drink, the carbonated drink containing fruit juice, etc. Fruit, nuts, Although contents articles etc. which are easy to cause degradation under oxygen existence, such as drugs, cosmetics, and gasoline, in others, such as vegetables, processed meat, small-child foodstuffs, coffee, jam, mayonnaise, catsup, cooking oil, a dressing, sauce, food boiled down in soy, and dairy products, are mentioned, it is not limited to these examples.

[0070]

[Example]Although the following example explains this invention further, this invention is not restricted to these examples.

1. The crystallization calorific value of the bottle body when temperature up was carried out from 20 \*\* to 290 \*\* the speed for 10 \*\*/was calculated using the DSC measurement differential scanning calorimeter (DSC7 by PERKIN ELMER).

[0071]From the drum section of an X diffraction measurement Multi-layer bottle, 2. 50 mm (bottle height direction) long. The 10 mm wide (bottle circumferencial direction) barrier or the oxygen absorbent layer was started, and it turned up to multiplex, with the direction in every direction united, and the diffraction profile was measured with very small X-ray diffractometer

(PSPC-150C: product made from Physical science Electrical and electric equipment). With a collimator, use measurement as a thin bunch beam and it enters X-rays at right angles to a multiplex clinch sample face, To the field containing X linear-light axis and the curving mold PSPC, it set so that the shaft orientations of a bottle might become a right angle (strength of the orientation of a height direction), and parallel (strength of the orientation of a circumferential direction), and the curve PSPC integrated the diffraction intensity in Bragg angle  $2\theta=0-100$  degree. From the obtained X diffraction profile, air dispersion was deducted and it asked for a diffuse-scattering peak and half breadth.

[0072]3. Before being filled up with b value and the water of 85 \*\* of Hayes measurement, the panel part of the Multi-layer bottle after carrying out predetermined time storage at 55 \*\* after restoration was started, and b value and Hayes were measured with SM color computer (made by Suga Test Instruments Co., Ltd.) in the multilayer state.

[0073][Example 1] In a coinjection-molding machine, polyethylene terephthalate (J125T: made by Mitsui Chemicals, Inc.) is supplied to the catapult for inside-and-outside layers, A poly (m-xylylene adipamide) resin pellet (6007: made by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) is supplied to the catapult for interlayers, It co-injected in the ejection metallic mold on condition of the ejection nozzle temperature of 280 \*\*, and resin pressure  $250 \text{ kgf/cm}^2$ , and the inside-and-outside layer and the interlayer fabricated the two-sort three-layer multilayer preform polyethylene terephthalate and whose barrier layer are poly (m-xylylene adipamide). The rate of the barrier layer of this multilayer preform was 4 % of the weight. Draw magnification performed biaxial stretching blow molding for this preforming to one 6.96 times the area [ 2.4 times as much length, 2.9 times as many width, and ] of this, and inner capacity fabricated the two-sort three-layer Multi-layer bottle which is 500 ml.

[0074][Example 2] A two-sort three-layer Multi-layer bottle was fabricated on Example 1 and the conditions except the die temperature at the time of a biaxial-stretching blow having been 150 \*\*.

[0075][Example 3] A two-sort three-layer Multi-layer bottle was fabricated on Example 1 and the conditions except the die temperature at the time of a biaxial-stretching blow having been 180 \*\*.

[0076][Example 4] Poly (m-xylylene adipamide) (T600: made by Toyobo Co., Ltd.) pelletized with the 2 axis extruder, Maleic acid denaturation polybutadiene (M-2000-20: product made from Nippon Oil Chemicals) 5%, A neo decanoic acid cobalt (DICNATE5000: made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 310ppm (cobalt conversion) melt kneading pellet is used for an oxygen absorbent layer, The same Multi-layer bottle as Example 2 was fabricated except making lamination into two sorts of five layers of PET / oxygen absorbent layer / PET / oxygen absorbent layer / PET.

[0077][Example 5] Making draw magnification at the time of a biaxial-stretching blow one 6.21 times the area [ 2.3 times as much length, 2.7 times as many width, and ] of this, except fabricated the same Multi-layer bottle as Example 1 except the die temperature having been 130 \*\*.

[0078][Comparative example 1] Making draw magnification at the time of a biaxial-stretching blow one 5.5 times the area [ 2.2 times as much length, 2.5 times as many width, and ] of this, except fabricated the same Multi-layer bottle as Example 1 except the die temperature having been 120 \*\*.

[0079][Comparative example 2] Draw magnification at the time of a biaxial-stretching blow was made one 5.5 times the area [ 2.2 times as much length, 2.5 times as many width, and ] of this, and the same Multi-layer bottle as Example 1 was measured except the die temperature having been 80 \*\*.

[0080][Comparative example 3] Poly pelletized with the 2 axis extruder (m-xylylene adipamide), A neo decanoic acid cobalt (DICNATE5000: made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 400ppm (cobalt conversion) melt kneading pellet is used for an interlayer, The same Multi-layer bottle as Example 1 was measured except one 5.5 times the area [ 2.2 times as much length, 2.5 times as many width, and ] of this and a die temperature having been 80 \*\* the draw magnification at the

time of a biaxial-stretching blow.

[0081] Half breadth  $D_{1/2}$  [the crystallization calorific value of the bottle fabricated as mentioned above and ] 2 were summarized in Table 1, and b value after predetermined time storage and the haze value were summarized in Table 2.

[0082]

[Table 1]

	位置	結晶化発熱量(J/g)	$D_{1/2}$ (両直方向/両屈方向)
実施例1	—	1.6	9.8/9.3
実施例2	—	2.3	8.6/8.8
実施例3	—	0.0	8.0/5.2
実施例4	外側	2.0	9.3/8.8
	内側	1.4	8.9/8.8
実施例5	—	10.0	9.8/8.7
比較例1	—	15.0	10.5/11.0
比較例2	—	38.5	12.1/10.5
比較例3	外側	33.2	11.3/10.4
	内側	44.1	12.8/8.8

[0083]

	保管期間 / 日	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
H A Z E (%)	0	1.3	2.0	1.7	1.9	2.3	4.1	4.7	4.7
	14	1.2	1.4	1.8	2.1	2.6	5.9	6.8	6.6
	31	1.2	1.7	2.2	2.3	2.9	8.1	11.0	10.0
	62	2.6	1.8	2.3	2.6	3.3	13.2	19.0	17.6
b	0	0.7	0.7	0.7	0.9	1.4	2.8	2.8	2.6
	14	0.6	0.6	0.7	0.8	1.4	2.9	3.8	3.7
	31	0.6	0.5	0.8	1.0	1.6	3.5	5.9	5.1
	62	0.9	0.8	0.9	1.1	1.8	4.0	7.0	6.4

[0084]

[Effect of the Invention] exothermic peak accompanying crystallization measured in this invention as at least one resin layer which makes xylylene group content polyamide a subject. 10 or less J/g — and the half breadth ( $D_{1/2}$ ) of the maximum of the profile of an X diffraction peak is controlled at 10 degrees or less.

Therefore, a structural change of the xylylene group content polyamide under storage of a container or after heat treatment of a container can be controlled, as a result, the transparency of a container can be maintained, yellowing can be prevented, and the commodity value of a container can be raised.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a differential scanning calorimetry curve about an example of the polyamide derived from xylylene diamine and adipic acid.

[Drawing 2] Crystallization calorific value is the graph which plotted the relation between a storage time (Sun.) and Hayes (%) of a container drum panel part about 2.3 J/g 38.5J/g xylylene group content polyamide.

[Drawing 3] it comes out of an example of the X diffraction image about the xylylene group content polyamide layer of the drum section of the container of this invention, it is, the curve A is a diffraction pattern about a sample, the curve B is a diffraction pattern attached without a sample, and the curve C is a diffraction pattern of these differences.

[Drawing 4] Half breadth D1/2 of the maximum of an X diffraction profile about the xylylene group content polyamide of 8.5 degrees (height direction), 9.9 degrees [ 12.1 ] (circumferencial direction) (height direction), and 11.0 degrees (circumferencial direction). It is the graph which plotted the relation between a storage time (Sun.) and b value of a container drum panel part.

[Drawing 5] It is a figure showing an example of the multilayer plastic container of this invention.

[Drawing 6] It is an expanded sectional view showing an example of the section structure of the multilayer plastic container of this invention.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

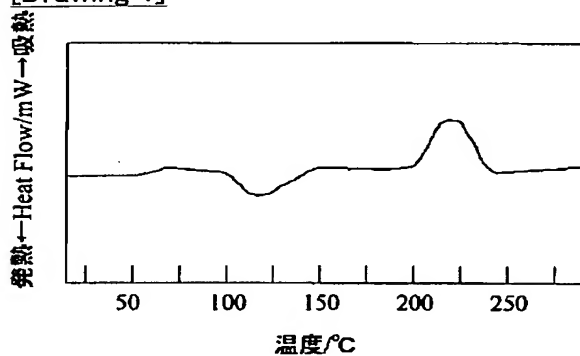
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

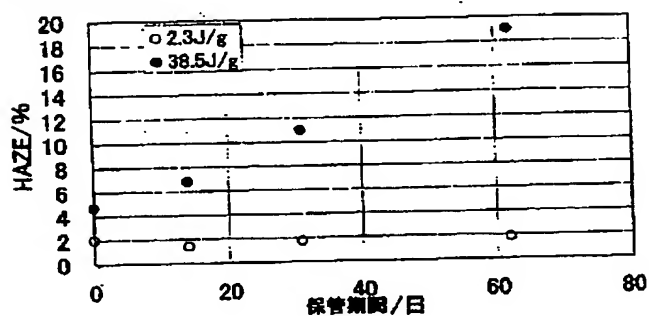
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

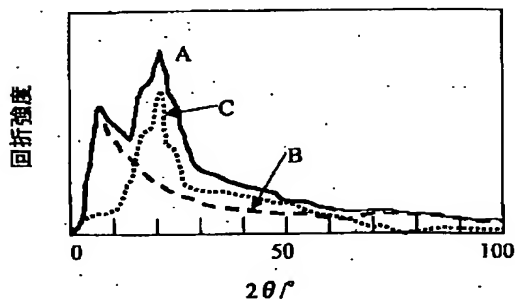
[Drawing 1]



[Drawing 2]

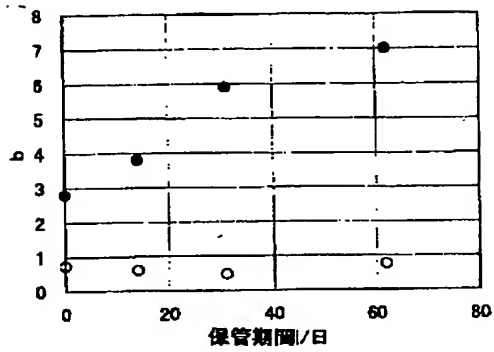


[Drawing 3]



[Drawing 4]

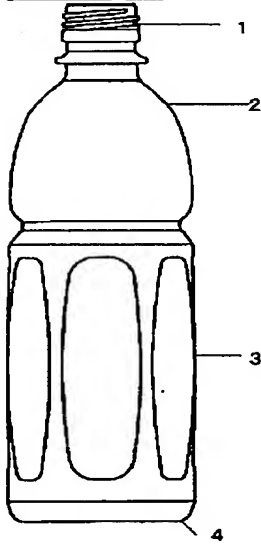




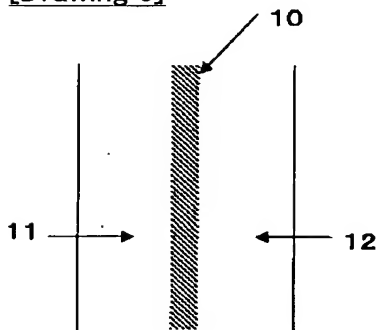
0.8. 7.0 (1.0) 2.0 (1.0) 3.0 (1.0) 4.0 (1.0) 5.0 (1.0) 6.0 (1.0) 7.0 (1.0) 8.0 (1.0)

0.1. 1.0 (1.0) 2.0 (1.0) 3.0 (1.0) 4.0 (1.0) 5.0 (1.0) 6.0 (1.0) 7.0 (1.0) 8.0 (1.0)

[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12023

(P2003-12023A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 3 E 0 3 3
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	H 3 E 0 8 6
27/34		27/34	4 F 1 0 0
B 6 5 D 1/09		C 0 8 G 69/26	4 J 0 0 1
C 0 8 G 69/26		B 6 5 D 1/00	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-66738 (P2002-66738)

(22) 出願日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(31) 優先権主張番号 特願2001-132905 (P2001-132905)

(32) 優先日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 菊地 淳

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4

東洋製罐グループ総合研究所内

(72) 発明者 小松 威久男

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4

東洋製罐グループ総合研究所内

(72) 発明者 山田 俊樹

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4

東洋製罐グループ総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保存性に優れた多層プラスチック容器

(57) 【要約】

【課題】 キシリレン基含有ポリアミドからなる樹脂層を備えた多層プラスチック容器において、上記の問題を解消し、長期間の保存や熱処理にもかかわらず、容器の透明性や外観特性を向上させることにある。

【解決手段】 キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層を備えた多層プラスチック容器において、少なくとも胴部の前記樹脂層について、示差走査熱量計 (DSC) で測定した結晶化に伴う発熱ピークが 10 J/g 以下であり且つ X 線回折で測定した  $2\theta = 0$  乃至  $100^\circ$  における回折プロファイルの最大値の半値幅が  $10^\circ$  以下であることを特徴とする多層プラスチック容器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層を備えた多層プラスチック容器において、少なくとも胴部の前記樹脂層について、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶化に伴う発熱ピークが  $10\text{ J/g}$  以下であり且つX線回折で測定した  $2\theta = 0$  乃至  $100$  度における回折プロファイルの最大値の半値幅が  $10$  度以下であることを特徴とする多層プラスチック容器。

【請求項2】 キシリレン基含有ポリアミド樹脂がキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分と脂肪族ジカルボン酸成分とから誘導されたポリアミドであることを特徴とする請求項1に記載の多層プラスチック容器。

【請求項3】 多層プラスチック容器の中間層が前記キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層からなり、内外層が熱可塑性ポリエステルからなることを特徴とする請求項1または2に記載の多層プラスチック容器。

【請求項4】 キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層が酸化性有機成分及び遷移金属触媒をも含有するものであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の多層プラスチック容器。

【請求項5】 胴部の色差計による  $b$  値が  $2.5$  以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の多層プラスチック容器。

【請求項6】 胴部のヘイズが  $4\%$  以下であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の多層プラスチック容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、保存性に優れた多層プラスチック容器に関するもので、より詳細にはキシリレン基含有ポリアミドを中間層として備えた多層プラスチック容器の保存性の向上に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、包装体の容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、容器内に残留する酸素や容器壁を透過する酸素による内容物の変質やフレーバー低下が問題となっている。

【0003】 特に、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであり、容器内に残留する酸素のみが問題であるのに対して、プラスチック容器の場合には器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層、特に中間層として、耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われている。

【0004】 キシリレン基含有ポリアミドを、多層容器におけるガスバリアー性樹脂層として用いることは古くから知られており、また、熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合して器壁を透過する酸素の吸収に用いることも古くか

ら知られている（例えば、特公昭62-1824号公報、特開平1-278344号公報、特表平2-500846号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、キシリレン基含有ポリアミドからなる樹脂層を備えた多層容器では、保管中や熱処理後に白濁によるヘイズの増加、黄変が目立ち、商品価値が損なわれるという問題点がある。

【0006】 従って、本発明の目的は、キシリレン基含有ポリアミドからなる樹脂層を備えた多層プラスチック容器において、上記の問題を解消し、長期間の保存や熱処理にもかかわらず、容器の透明性や外観特性を向上させることにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層を備えた多層プラスチック容器において、少なくとも胴部の前記樹脂層について、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶化に伴う発熱ピークが  $10\text{ J/g}$  以下であり且つX線回折で測定した  $2\theta = 0$  乃至  $100$  度における回折プロファイルの最大値の半値幅が  $10$  度以下であることを特徴とする多層プラスチック容器が提供される。本発明の多層プラスチック容器においては、

1. キシリレン基含有ポリアミド樹脂がキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分と脂肪族ジカルボン酸成分とから誘導されたポリアミドであること、

2. 多層プラスチック容器の中間層が前記キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層からなり、内外層が熱可塑性ポリエステルからなること、

が好ましい。本発明において、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層はそれ単独でガスバリアー性樹脂層として用いることもできるし、この樹脂層に酸化性有機成分及び遷移金属触媒をも含有させて、ガスバリアー性樹脂層兼酸素吸収剤層として用いることもできる。本発明の多層プラスチック容器において、胴部の色差計による  $b$  値が  $2.5$  以下であること、及び胴部のヘイズが  $4\%$  以下であることが好ましい。

## 【0008】

【発明の実施形態】 【作用】 本発明の多層プラスチック容器は、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層を備えているが、少なくとも胴部の前記樹脂層について、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶化に伴う発熱ピークが  $10\text{ J/g}$  以下であり且つX線回折で測定した  $2\theta = 0$  乃至  $100$  度におけるピークプロファイルの最大値の半値幅が  $10$  度以下であることが特徴であり、これにより容器の保管中或いは容器の熱処理後におけるキシリレン基含有ポリアミドの構造変化を抑制し、その結果容器のヘイズや色差計による  $b$  値を初期値に維持することができる。

【0009】一般に重合体の結晶も通常の化合物の結晶と同様にエネルギーが低い状態にあり、結晶と非晶との間の転移では熱の出入りがあり、結晶を熔融などにより消失させるときは吸熱し、一方非晶質状態から結晶化させるときには発熱することが認められる。これらの現象は、示差走査熱量計(DSC)による測定では、それぞれ吸熱ピーク及び発熱ピークとして観察される。

【0010】添付図面の図1は、キシリレンジアミンとアジピン酸とから誘導されたポリアミドの一例について、示差走査熱量曲線であり、横軸が温度及び縦軸が熱流量を示しており、吸熱ピークは上向きに凸のピークとして、発熱ピークは下向きに凸のピークとして示されている。

【0011】本発明では、多層プラスチック容器におけるキシリレン基含有ポリアミド層の結晶化温度における発熱ピークを前述した10 J/g以下の範囲とすることにより、容器のヘイズを初期値とほぼ同じ低いレベルに維持することが可能となる。

【0012】添付図面の図2を参照されたい。図2は、結晶化発熱量が2.3 J/gのキシリレン基含有ポリアミドと結晶化発熱量が38.5 J/gのキシリレン基含有ポリアミドとについて、保管期間(日)と容器胴パネル部のヘイズ(%)との関係をプロットしたものである。この結果によると、結晶化発熱量が本発明で規定した範囲を上回るキシリレン基含有ポリアミドでは経時と共にヘイズ値が単調に増大しているのに対して、結晶化発熱量が本発明で規定した範囲内にあるキシリレン基含有ポリアミドでは経時にかかわらず、ヘイズ値が初期値と同じ低いレベルに抑制されていることが明らかである。

【0013】本明細書でいう結晶化温度における発熱量とは、キシリレン基含有ポリアミド樹脂中に非晶質の状態で存在しているが、結晶化温度を通過することにより結晶化する非晶質成分の量、即ち結晶化可能非晶質成分の量を表しており、この量が10 J/g以下と少ないということは、ポリアミドの非晶質成分の内結晶化可能なものは既にかなりの部分が結晶化しているか、或いは熱結晶化しにくい構造となっていることを意味している。

【0014】本発明の多層プラスチック容器において、胴部のヘイズは一般に4%以下であり、長期間の経時にもかかわらず、ヘイズが初期値と同じ低いレベルに抑制されるのは、上記の通り熱結晶化が生じにくい構造となっているためと考えられる。

【0015】本発明の多層プラスチック容器におけるキシリレン基含有ポリアミド樹脂層は、X線回折で測定した $2\theta = 0 \sim 100$ 度の回折プロファイルの最大値の半値幅が10度以下であるという特徴を有している。上記回折ピークは、湾曲PSPCマイクロディフラクトメータによるX線回折で求めることができる。上記X線回折

法では、空気散乱のピークも一緒に現れるので、試料についての回折ピークを測定し、次いで試料なしの回折ピークを測定し、前者のピークから後者のピークを差し引くことにより、真のピークを求めることができる。

【0016】この回折ピークの測定にあたっては、容器の胴部から取り出したキシリレン基含有ポリアミド層の測定試料面にX線を垂直に入射させ、X線光軸と湾曲型PSPC(Position Sensitive Proportional Counter)を含む面に対し、ボトルの軸方向が直角(高さ方向の配向の強さ)、平行(円周方向の配向の強さ)になるようにセットして、Bragg角( $2\theta$ )= $0 \sim 100$ 度での回折強度を、湾曲型PSPCに記録させる。

【0017】図3は、このようにして測定した本発明の容器の胴部のキシリレン基含有ポリアミド層についてのX線回折像の一例を示している。図3において、曲線Aは試料についての回折像であり、曲線Bは試料なしについての回折像であり、曲線Cはこれらの差の回折像である。回折像Cのピーク高さHを求め、高さH/2の位置で水平線を引き、ピークの半値幅 $D_{1/2}$ を求める。

【0018】一般に、結晶のX線回折では、下記のBraggの式(1)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \cdots (1)$$

式中、nは次数であり、 $\lambda$ はX線の波長であり、 $d_{hkl}$ は結晶の(hkl)の面間隔であり、 $\theta$ は回折角である、を満足するとき、干渉に強度ピークが現れることが知られており、この干渉ピークの鋭さと結晶の大きさとの間にも、下記のScherrerの式(2)

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{H \cos \theta} \quad \cdots (2)$$

式中、 $L_{hkl}$ は結晶の(hkl)面に垂直な方向の寸法、Kは約0.9の定数、Hは干渉ピークの半値幅(ラジアン)、 $\lambda$ 及び $\theta$ は前記式(1)と同一である、で表される関係がある。

【0019】本発明で問題としているX線回折プロファイルはキシリレン基含有ポリアミドの分子配向に基づくものであるので、このプロファイルの最大値の半値幅 $D_{1/2}$ が小さいという事実は本発明の多層容器におけるキシリレン基含有ポリアミド層の分子配向の程度、即ち配向結晶化の程度が大きくなっていることを示すものである。

【0020】本発明において、前述したキシリレン基含有ポリアミドの結晶化発熱量とX線回折ピークの半値幅 $D_{1/2}$ とは密接な関係が認められ、結晶化発熱量が38.5 J/gの本発明範囲外のキシリレン基含有ポリアミドでは、X線回折プロファイルの最大値の半値幅 $D_{1/2}$ が12.1度(高さ方向)及び11.0度(円周方向)であるのに対して、結晶化発熱量が2.3 J/gの本発明範囲内のキシリレン基含有ポリアミドではX線回折ピークの半値幅 $D_{1/2}$ が8.5度(高さ方向)及

び 9.9 度 (円周方向) であり、本発明の多層プラスチック容器におけるキシリレン基含有ポリアミド樹脂層では、キシリレン基含有ポリアミド層の分子配向の程度、即ち配向結晶化の程度が大きくなることにより、経時による熱結晶化 (ラメラ化) が抑制されていると信じられる。

【0021】更に、キシリレン基含有ポリアミド層の分子配向の程度、即ち配向結晶化の程度は、上述した利点に加えて、キシリレン基含有ポリアミド樹脂層の経時や熱処理による黄変を防止するにも役立っていると信じられる。

【0022】一般に樹脂の黄変の程度は色差計による  $b$  値で評価することができる。色差式における明度  $L$ 、ハンターの色差式における色座標  $a$ 、 $b$  は、JIS Z 8730-1995 に規定されており、上記色差計によると、上記座標値  $L$ 、 $a$ 、 $b$  が直読できる。

【0023】添付図面の図 4 を参照されたい。図 4 は、X 線回折プロファイルの最大値の半値幅  $D_{1/2}$  が 8.5 度 (高さ方向) 及び 9.9 度 (円周方向) のキシリレン基含有ポリアミドと X 線回折プロファイルの最大値の半値幅  $D_{1/2}$  が 12.1 度 (高さ方向) 及び 11.0 度 (円周方向) のキシリレン基含有ポリアミドとについて、保管期間 (日) と容器胴パネル部の  $b$  値との関係をプロットしたものである。この結果によると、X 線回折プロファイルの最大値の半値幅  $D_{1/2}$  が本発明で規定した範囲を上回るキシリレン基含有ポリアミド層では初期の  $b$  値が大きく、しかも経時と共に  $b$  値が単調に増大しているのに対して、X 線回折プロファイルの最大値の半値幅  $D_{1/2}$  が本発明で規定した範囲にあるキシリレン基含有ポリアミド層では  $b$  値を 2.5 以下に抑制できると共に、経時にかかわらず、 $b$  値を初期値と同じ低いレベルに抑制されていることが明らかである。

【0024】本発明によれば、以上述べたとおり、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする少なくとも 1 個の樹脂層として、測定した結晶化に伴う発熱ピークを 10 J/g 以下に、且つ X 線回折プロファイルの最大値の半値幅 ( $D_{1/2}$ ) を 10 度以下に抑制することにより、容器の保管中或いは容器の熱処理後におけるキシリレン基含有ポリアミドの構造変化を抑制し、その結果容器の透明性を維持し、黄変を防止して、容器の商品価値を高めることができる。

【0025】〔多層プラスチック容器〕本発明による多層プラスチック容器の一例を示す図 5 において、この容器は、多層樹脂プリフォームの二軸延伸ブロー成形によって形成されたボトルであって、口頸部 1、肩部 2、胴部 3 及び底部 4 を備えている。この容器の肩部 2、胴部 3 及び底部 4 は延伸配向されている。

【0026】この容器の断面構造の一例を示す図 6 において、少なくとも胴部及び底部はキシリレン基含有ポリアミドからなる中間層 10、分子配向性の他の熱可塑性

樹脂からなる内層 11 及び外層 12 からなっている。内層 11 及び外層 12 は熱可塑性ポリエステルから形成されていることが好ましい。

【0027】〔キシリレン基含有ポリアミド〕本発明に用いるキシリレン基含有ポリアミドとしては、キシリレンジアミンを主たる成分とするジアミン成分と、ジカルボン酸成分とから誘導されるアミド反復単位を有するものが使用される。キシリレンジアミンとしては、 $m$ -キシリレンジアミン及び/又は  $p$ -キシリレンジアミンが好適であるが、他のジアミン成分が含有されていてもよく、他のジアミン成分としては、例えば 1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の炭素数 4~25 とくに 6~18 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレンジアミンや、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、特にビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、1,3-ビス (アミノシクロヘキシル) メタン、1,3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数 4 乃至 15 の脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0028】勿論キシリレン基含有ポリアミドは、アミノカルボン酸或いはそのラクタムから誘導されたポリアミド単位を含有していることもでき、アミノカルボン酸成分として、脂肪族アミノカルボン酸、例えば  $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノオクタン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、 $\omega$ -アミノドデカン酸や、例えばパラ-アミノメチル安息香酸、パラ-アミノフェニル酢酸等の芳香族脂肪族アミノカルボン酸等を挙げることができる。

【0029】キシリレン基含有ポリアミドとしては、具体的には、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリバラキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド等の単独重合体、及びメタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等の共重合体、或いはこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ピペラジンの如き脂環式ジアミン、パラ-ビス (2-アミノエチル) ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム、7-アミノヘプタン酸の如き  $\omega$ -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等を共重合した共重合体が挙げられるが、 $m$ -キシリレンジア

ミン及び／又はp-キシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、脂肪族ジカルボン酸及び／又は芳香族ジカルボン酸とから得られるポリアミドが特に好適に用いることができる。

【0030】本発明に用いるキシリレン基含有ポリアミドはそれ自体公知の重合法、例えば熔融重合法、界面重合法、固相重合法で製造されたものであってよい。また、このポリアミドの製造工程中で、或いは製造後に、任意の改質処理を行ったものでもよく、例えば末端アミノ基にこれを封鎖するアシル化を行ったものであってもよい。

【0031】これらのキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、容器の機械的特性及び加工の容易さから、98%硫酸中、1.0 g/dlの濃度及び20℃の温度で測定した相対粘度( $\eta_{rel}$ )が1.3乃至4.2、特に1.5乃至3.8の範囲内にあることが望ましい。

【0032】本発明では、既に指摘したとおり、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする樹脂層はそれ単独でガスバリアー性樹脂層として用いることもできるし、この樹脂層に酸化性有機成分及び遷移金属触媒をも含有させて、ガスバリアー性樹脂層兼酸素吸収剤層として用いることもできる。

【0033】後者の場合、酸化性有機成分としては、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能なものが使用される。この酸化可能な有機成分は、水素の引き抜きが容易に行えるような活性な炭素原子を有するものが好ましく、このような活性炭素原子としては、これに必ずしも限定されないが、炭素-炭素二重結合に隣接する炭素原子、炭素側鎖の結合した第三級炭素原子、活性メチレン基が挙げられる。一方、側鎖または末端に存在する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸塩の基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、カルボニル基、水酸基などが挙げられる。

【0034】酸化性有機成分としては、酸乃至酸無水物で変性されたポリエンオリゴマー乃至ポリマーを用いることが好ましい。かかるポリエンとしては、炭素原子数4~20のポリエン、鎖状乃至環状の共役乃至非共役ポリエンから誘導された単位を含むオリゴマー乃至ポリマーが好適に使用される。これらの単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-

プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロブレンなどが挙げられる。

【0035】これらのポリエンは、単独で或いは2種以上の組合せで、或いは他の単量体との組み合わせで単重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体などの形に組み込まれる。ポリエンと組み合わせで用いられる単量体としては、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンが挙げられ、他にスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどの単量体も使用可能である。

【0036】ポリエン系重合体としては、具体的には、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、天然ゴム、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロブレンゴム(CR)、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPDM)等を挙げることができるが、これらの例に限定されない。

【0037】重合体中における炭素-炭素二重結合は、特に限定されず、ビニレン基の形で主鎖中に存在しても、またビニル基の形で側鎖に存在していてもよい。

【0038】これらのポリエン系重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、上記の官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

【0039】これらの単量体としては、不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体を用いるのが望ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

【0040】ポリエン系重合体の酸変性は、炭素-炭素二重結合を有する樹脂をベースポリマーとし、このベースポリマーに不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造されるが、前述したポリエンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをランダム共重合させることによっても製造することができる。

【0041】本発明の目的に特に好適な酸変性ポリエン系重合体は、不飽和カルボン酸乃至その誘導体を、0.01乃至10モル%の量で含有していることが好ましい。不飽和カルボン酸乃至その誘導体の含有量が上記の範囲にあると、酸変性ポリエン系重合体の熱可塑性樹脂への分散が良好となると共に、酸素の吸収も円滑に行われる。また、末端に水酸基を有する水酸基変性ポリエン系重合体も良好に使用することができる。

【0042】本発明に用いるポリエン系重合体は、40℃における粘度が1乃至200Pa・sの範囲にあることが酸素吸収性樹脂組成物の加工性の点で好ましい。

【0043】本発明の後者の態様で用いる遷移金属触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属成分が好ましいが、他に銅、銀等の第I族金属：錫、チタン、ジルコニウム等の第IV族金属、バナジウムの第V族、クロム等VI族、マンガン等のVII族の金属成分を挙げることができる。これらの金属成分の内でもコバルト成分は、酸素吸収速度が大きく、酸素吸収の目的に特に適したものである。

【0044】遷移金属触媒は、上記遷移金属の低価数の無機酸塩或いは有機酸塩或いは錯塩の形で一般に使用される。無機酸塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ酸塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。一方有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、カルボン酸塩が本発明の目的に好適であり、その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩が挙げられる。一方、遷移金属の錯体としては、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケト酸エステルとの錯体を使用され、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベン

ゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ビス(メチレン-3, 4-ジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)-メタン及びジピバロイルメタン等を用いることが出来る。

【0045】本発明で用いるガスバリアー性及び酸素吸収性樹脂組成物においては、酸化性有機成分が、0.01乃至10重量%含有されていることが好ましい。また、この樹脂組成物においては、遷移金属触媒が金属量換算で少なくとも300ppm、特に310乃至800ppm量で含有されていることが好ましい。

【0046】キシリレン基含有ポリアミドに酸化性有機成分及び遷移金属触媒を配合するには、種々の手段を用いることができる。この配合には、格別の順序はなく、任意の順序でブレンドを行ってよい。例えば、酸化性重合体をキシリレン基含有ポリアミドに乾式ブレンド或いはメルトブレンドすることにより、両者のブレンド物を容易に調製することができる。一方、遷移金属触媒はキシリレン基含有ポリアミドや酸化性有機成分に比して少量であるので、ブレンドを均質に行うために、一般に遷移金属触媒を有機溶媒に溶解し、この溶液と粉末或いは粒状のキシリレン基含有ポリアミド或いは更に酸化性有機成分とを混合し、必要によりこの混合物を不活性雰囲気下に乾燥するのがよい。

【0047】遷移金属触媒を溶解させる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いることができ、一般に遷移金属触媒の濃度が5乃至90重量%となるような濃度で用いるのがよい。

【0048】キシリレン基含有ポリアミド、酸化性有機成分及び遷移金属触媒の混合、及びその後の保存は、組成物の前段階での酸化が生じないように、非酸化性雰囲気中で行うのがよい。この目的に減圧下或いは窒素気流中での混合或いは乾燥が好ましい。この混合及び乾燥は、ペント式或いは乾燥機付の押出機や射出機を用いて、成形工程の前段階で行うことができる。また、遷移金属触媒を比較的高い濃度で含有するキシリレン基含有ポリアミド及び/または酸化性有機成分のマスターバッチを調製し、このマスターバッチを未配合のキシリレン基含有ポリアミドと乾式ブレンドして、ガスバリアー性及び酸素吸収性樹脂組成物を調製することもできる。



尚、本発明でキシリレン基含有ポリアミドとしてポリアミド樹脂を用いる場合には、一般的な乾燥条件である120乃至180℃の温度で、0.5乃至2mmHgの減圧下2乃至6時間乾燥して後述する成形に用いるのがよい。

【0049】本発明で用いるのガスバリアー性及び酸素吸収性樹脂層には、一般に必要ではないが、所望によりそれ自体公知の活性化剤を配合することができる。活性化剤の適当な例は、これに限定されないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、各種アイオノマー等の水酸基及び／またはカルボキシ基含有重合体である。これらの水酸基及び／またはカルボキシ基含有重合体は、キシリレン基含有ポリアミド100重量部当たり30重量部以下、特に0.01乃至10重量部の量で配合することができる。

【0050】本発明に用いるキシリレン基含有ポリアミド層には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属セッケンやワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム、等の公知の樹脂配合剤を、それ自体公知の処方に従って配合できる。例えば、滑剤を配合することにより、スクリーへの樹脂の食い込みが改善される。滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケン、流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、ステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、およびそれらの混合系が一般に用いられる。滑剤の添加量は、キシリレン基含有ポリアミド基準で50乃至1000ppmの範囲が適当である。

【0051】本発明に用いるガスバリアー性及び酸素吸収性ポリアミド樹脂組成物は、メルトブレンド後には、キシリレン基含有ポリアミドが連続相（マトリックス）及び酸化性有機成分が分散相として存在している。分散相である酸化性有機成分は、粒径が400nm以下であることが酸素吸収性や成形性の点で好ましい。即ち、この分散粒径が上記範囲よりも上回ると、上記範囲内にある場合に比して、酸素吸収性が低下するので好ましくなく、また成形性、白化の点でも望ましくない。

【0052】〔多層構成〕本発明において、キシリレン基含有ポリアミド層と共に用いる他の樹脂層としては、延伸ブロー成形及び熱結晶化可能な熱可塑性ポリエス

ル、特にエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルが有利に使用されるが、勿論、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他のポリエステル、或いはポリカーボネートやアクリレート樹脂等とのブレンド物を用いることもできる。

【0053】本発明に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に70モル%以上、特に80モル%以上をエチレンテレフタレート単位を占めるものであり、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）が50乃至90℃、特に55乃至80℃で、融点（T<sub>m</sub>）が200乃至275℃、特に220乃至270℃にある熱可塑性ポリエステルが好適である。

【0054】ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱性や耐熱圧性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。

【0055】テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0056】また、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルにガラス転移点の比較的高い例えばポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート或いはポリアリレート等を5%～25%程度をブレンドした複合材を用いることができ、それにより比較的高温時の材料強度を高めることができる。さらに、ポリエチレンテレフタレートと上記のガラス転移点の比較的高い材料とを積層化して用いることもできる。

【0057】用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて、射出グレード或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度（I.V.）は一般的に0.6乃至1.4dL/g、特に0.63乃至1.3dL/gの範囲にあるものが望ましい。

【0058】多層容器の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル（-CO-）基を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイクイバレント（meq）/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の



適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル等である。

【0059】本発明の多層プラスチック容器において、胴部の厚みは、容器の容積（目付）や容器の用途によっても相違するが、全体の厚みが30乃至7000 $\mu\text{m}$ 、特に50乃至5000 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。一方、キシリレン基含有ポリアミド樹脂層の厚みは少なくとも1 $\mu\text{m}$ 以上であるべきであり、全体の厚みの1乃至15%の厚みを有することが好ましい。また、キシリレン基含有ポリアミド樹脂層は単一の間層として存在しても、複数の中間層として存在していてもよく、後者の場合複数の中間層の間には、内外層を構成する熱可塑性ポリエステル樹脂層が介在していてもよい。

【0060】〔多層プラスチック容器及びその製造〕本発明の多層プラスチック容器は、対応する多層構造の多層プリフォームを製造し、この多層プリフォームを延伸温度に加熱し、このプリフォームを軸方向に引っ張り延伸すると共に周方向にブロー延伸し、必要により熱固定することにより製造することができる。この延伸ブロー成形工程或いは更に熱固定工程では、キシリレン基含有ポリアミドの結晶化発熱ピークが10J/g以下となり、しかもX線回折ピークの半値幅（ $D_{1/2}$ ）が10度以下となる条件を選択するべきである。

【0061】多層プリフォームの製造は、それ自体公知の成形法で行うことができ、例えばキシリレン基含有ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとを共押出する共押出成形法：キシリレン基含有ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとを金型内に共射出する共射出成形法：熱可塑性ポリエステル、キシリレン基含有ポリアミド及び熱可塑性ポリエステルの金型内に逐次射出する逐次射出法：キシリレン基含有ポリアミドと熱可塑性ポリエステルの共押出物をコア型とキャビティ型とで圧縮成形する圧縮成形法で製造することができる。これら何れの方式による場合にも、形成されるプリフォームは過冷却状態、即ち非晶質状態にあるべきであり、またキシリレン基含有ポリアミド樹脂中間層は、熱可塑性ポリエステルの内外層中に内封されていることが好ましい。

【0062】多層プリフォームの成形とその延伸ブロー成形とは、上記の通りコールドパリソン方式で実施することが好ましいが、形成される多層プリフォームを完全に冷却しないで延伸ブロー成形を行うホットパリソン方式にも適用できることが理解されるべきである。

【0063】延伸ブロー成形に先だって、必要により、プリフォームを熱風、赤外線ヒーター、高周波誘導加熱等の手段で延伸適性温度まで予備加熱する。その温度範囲は、内外層が熱可塑性ポリエステルの場合、85乃至120 $^{\circ}\text{C}$ 、特に95乃至110 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのがよ

い。

【0064】このプリフォームを、それ自体公知の延伸ブロー成形機中に供給し、金型内にセットして、延伸棒の押し込みにより軸方向に引張延伸すると共に、流体の吹き込みにより周方向に延伸する。

【0065】最終ボトルにおける延伸倍率は、面積倍率で1.5乃至2.5倍、軸方向延伸倍率で1.2乃至6倍、周方向延伸倍率で1.2乃至4.5倍の範囲から、キシリレン基含有ポリアミド層のX線回折プロファイルの最大値の半値幅（ $D_{1/2}$ ）が10度以下となり且つ熱可塑性ポリエステル層に十分な二軸配向が付与されるような延伸倍率を選ぶのがよい。

【0066】延伸ブロー成形されたボトルは、それ自体公知の手段で熱固定することもできる。熱固定は、ワンモールド法で、ブロー成形金型中で行うこともできるし、また、ツーモールド法で、ブロー成形金型とは別個の熱固定用金型で行うこともできる。熱固定の温度は100乃至200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。

【0067】他の延伸ブロー成形としては、本願の出願人に係る特許第2917851号公報に例示されるように、プリフォームを一次ブロー金型を用いて最終ブロー成形体よりも大きい寸法の一次ブロー成形体とし、次いでこの一次ブロー成形体を加熱収縮させた後、二次ブロー金型を用いて二軸延伸ブロー成形を行って最終ブロー成形体とする二段延伸ブロー成形が挙げられる。この延伸ブロー成形によれば、底部が十分に延伸薄肉化され、熱間充填、加熱滅菌時の底部の変形、耐衝撃性に優れたブロー成形体を得ることができる。

【0068】本発明の多層プラスチック容器は、上述した二軸延伸ブロー成形ボトルに限定されず、カップ等の形の延伸成形プラスチック多層容器であってもよい。即ち、キシリレン基含有ポリアミドを中間層及び熱可塑性ポリエステルの内外層とする多層シートを製造し、この多層シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、少なくとも胴部が延伸されたカップ状の多層プラスチック容器を製造することができる。

【0069】本発明の多層プラスチック容器は、酸素による内容物の香味低下を防止しうる容器として有用である。充填できる内容物としては、飲料ではビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、果汁入り炭酸飲料等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他では医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起こしやすい内容品などが挙げられるが、これらの例に限定されない。

【0070】

【実施例】本発明を次の例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものでない。

## 1. DSC測定

示差走査熱量計(PERKIN ELMER社製DSC7)を用いて、20℃より10℃/分の速度で290℃まで昇温したときの、ボトル胴部の結晶化発熱量を求めた。

## 【0071】2. X線回折測定

多層ボトルの胴部より、縦(ボトル高さ方向)50mm、横(ボトル円周方向)10mmのバリヤー、あるいは酸素吸収層を切り出し、縦横の方向をあわせたまま多重に折り返し、微小X線回折装置(PSPC-150C:理学電気(株)製)により回折プロファイル測定した。測定は、X線をコリメータで細束ビームにし、多重折り返し試料面に垂直に入射させ、X線光軸と湾曲型PSPCを含む面に対し、ボトルの軸方向が直角(高さ方向の配向の強さ)、平行(円周方向の配向の強さ)になるようにセットして、Bragg角 $2\theta=0\sim100$ 度での回折強度を、湾曲PSPCにより積算した。得られたX線回折プロファイルから、空気散乱を差し引き、散漫散乱ピーク及び半値幅を求めた。

## 【0072】3. b値、ヘイズ測定

85℃の水を充填する前、および充填後55℃にて所定時間保管した後の多層ボトルのパネル部を切り出し、多層のままでb値、ヘイズをSMカラーコンピューター(スガ試験機(株)製)により測定した。

【0073】[実施例1] 共射出成形機において、ポリエチレンテレフタレート(J125T:三井化学(株)製)を内外層用射出機へ供給し、ポリ(m-キシリレンアジパミド)樹脂ペレット(6007:三菱ガス化学(株)製)を中間層用射出機へ供給して、射出ノズル温度280℃、樹脂圧力250kgf/cm<sup>2</sup>の条件で射出金型内に共射出し、内外層、中間層がポリエチレンテレフタレート、バリヤー層がポリ(m-キシリレンアジパミド)である2種3層多層プリフォームを成形した。この多層プリフォームのバリヤー層の割合は4重量%であった。このプリフォームを延伸倍率が縦2.4倍、横2.9倍、面積6.96倍に二軸延伸ブロー成形を行い、内容量が500mlの2種3層多層ボトルを成形した。

【0074】[実施例2] 二軸延伸ブロー時の金型温度を150℃としたこと以外は、実施例1と同条件で2種\*

\*3層多層ボトルを成形した。

【0075】[実施例3] 二軸延伸ブロー時の金型温度を180℃としたこと以外は、実施例1と同条件で2種3層多層ボトルを成形した。

【0076】[実施例4] 二軸押し出し機によりペレタイズした、ポリ(m-キシリレンアジパミド)(T600:東洋紡績(株)製)、マレイン酸変性ポリブタジエン(M-2000-20:日本石油化学(株)製)5%、ネオデカン酸コバルト(DICNATE5000:大日本インキ化学工業(株)製)310ppm(コバルト換算)の熔融混練ペレットを酸素吸収層に用い、層構成をPET/酸素吸収層/PET/酸素吸収層/PETの2種5層とすること以外は、実施例2と同様の多層ボトルを成形した。

【0077】[実施例5] 二軸延伸ブロー時の延伸倍率を、縦2.3倍、横2.7倍、面積6.21倍とし、金型温度を130℃としたこと以外は、以外は、実施例1と同様の多層ボトルを成形した。

【0078】[比較例1] 二軸延伸ブロー時の延伸倍率を、縦2.2倍、横2.5倍、面積5.5倍とし、金型温度を120℃としたこと以外は、以外は、実施例1と同様の多層ボトルを成形した。

【0079】[比較例2] 二軸延伸ブロー時の延伸倍率を、縦2.2倍、横2.5倍、面積5.5倍とし、金型温度を80℃としたこと以外は、実施例1と同様の多層ボトルを測定した。

【0080】[比較例3] 二軸押し出し機によりペレタイズした、ポリ(m-キシリレンアジパミド)、ネオデカン酸コバルト(DICNATE5000:大日本インキ化学工業(株)製)400ppm(コバルト換算)の熔融混練ペレットを中間層に用い、二軸延伸ブロー時の延伸倍率を、縦2.2倍、横2.5倍、面積5.5倍、金型温度を80℃としたこと以外は、実施例1と同様の多層ボトルを測定した。

【0081】上記のように成形したボトルの結晶化発熱量および、半値幅D1/2を表1に、所定時間保管後のb値、ヘイズ値を表2にまとめた。

## 【0082】

## 【表1】

	位置	結晶化発熱量(J/g)	D <sub>1/2</sub> °(高さ方向/円周方向)
実施例1	—	1.8	9.6/9.3
実施例2	—	2.3	9.5/9.9
実施例3	—	0.0	9.6/9.2
実施例4	外層	2.0	9.3/9.9
	内層	1.4	9.9/9.9
実施例5	—	10.0	9.9/9.7
比較例1	—	15.9	10.5/11.0
比較例2	—	39.5	12.1/10.5
比較例3	外層	33.2	11.3/10.4
	内層	44.1	12.9/6.8

## 【0083】

	保管期間/日	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
HAZE (%)	0	1.3	2.0	1.7	1.9	2.3	4.1	4.7	4.7
	14	1.2	1.4	1.8	2.1	2.6	5.9	6.8	6.6
	31	1.2	1.7	2.2	2.3	2.9	8.1	11.0	10.0
	62	2.6	1.8	2.3	2.6	3.3	13.2	19.0	17.6
b	0	0.7	0.7	0.7	0.9	1.4	2.6	2.8	2.6
	14	0.6	0.6	0.7	0.8	1.4	2.9	3.8	3.7
	31	0.6	0.5	0.8	1.0	1.6	3.5	5.9	5.1
	62	0.9	0.8	0.9	1.1	1.8	4.0	7.0	6.4

## 【0084】

【発明の効果】本発明によれば、キシリレン基含有ポリアミドを主体とする少なくとも1個の樹脂層として、測定した結晶化に伴う発熱ピークを  $10 \text{ J/g}$  以下に、且つX線回折ピークのプロファイルの最大値の半値幅 ( $D_{1/2}$ ) を  $10$  度以下に抑制することにより、容器の保管中或いは容器の熱処理後におけるキシリレン基含有ポリアミドの構造変化を抑制し、その結果容器の透明性を維持し、黄変を防止して、容器の商品価値を高めることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】キシリレンジアミンとアジピン酸とから誘導されたポリアミドの一例についての示差走査熱量曲線である。

【図2】結晶化発熱量が  $2.3 \text{ J/g}$   $38.5 \text{ J/g}$  のキシリレン基含有ポリアミドとについて、保管期間 (日) と容器胴パネル部のヘイズ (%) との関係のプロットしたグラフである。

\* ヌットしたグラフである。

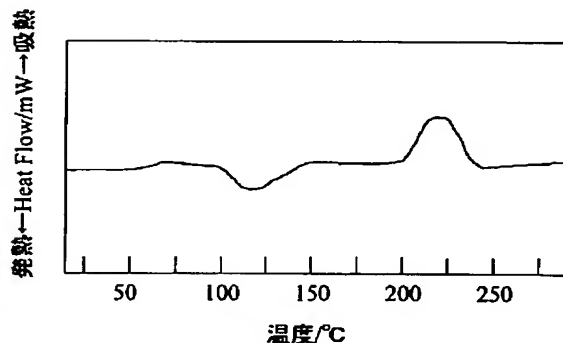
【図3】本発明の容器の胴部のキシリレン基含有ポリアミド層についてのX線回折像の一例をであって、曲線Aは試料についての回折像であり、曲線Bは試料なしについての回折像であり、曲線Cはこれらの差の回折像である。

【図4】X線回折プロファイルの最大値の半値幅  $D_{1/2}$  が  $8.5$  度 (高さ方向) 及び  $9.9$  度 (円周方向)  $12.1$  度 (高さ方向) 及び  $11.0$  度 (円周方向) のキシリレン基含有ポリアミドとについて、保管期間 (日) と容器胴パネル部のb値との関係をプロットしたグラフである。

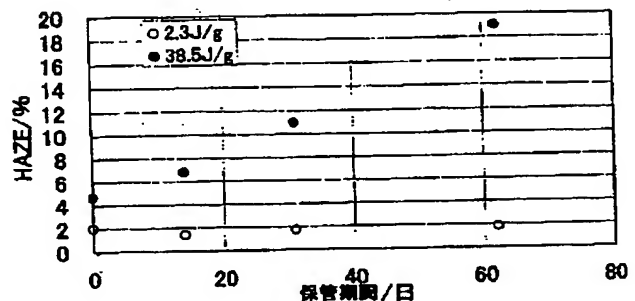
【図5】本発明の多層プラスチック容器の一例を示す図である。

【図6】本発明の多層プラスチック容器の断面構造の一例を示す拡大断面図である。

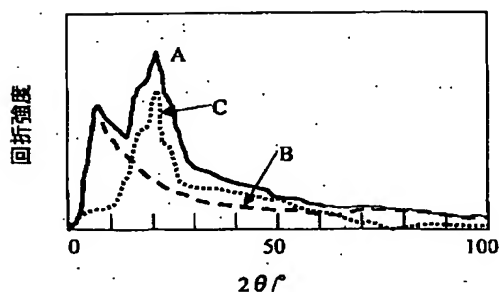
【図1】



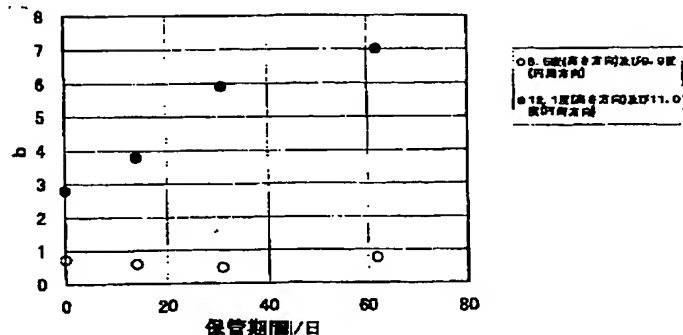
【図2】



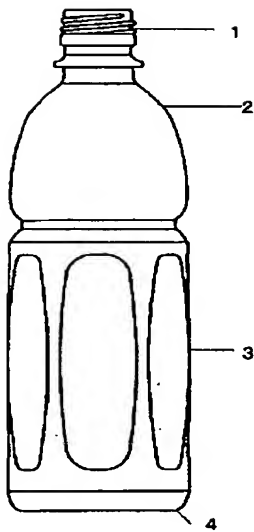
【図3】



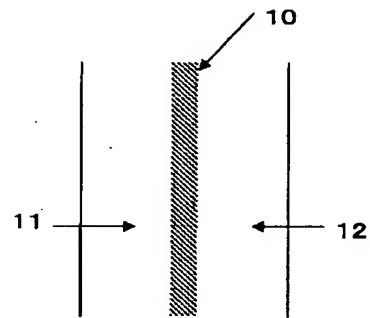
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3E033 AA02 BA21 BB08 CA07 CA20  
 DB01 DD01 FA03 GA03  
 3E086 AA22 AC22 AD04 BA04 BA15  
 BA33 BB05 BB22 BB77  
 4F100 AK41B AK41C AK42 AK46A  
 BA03 BA06 BA10B BA10C  
 EH17 EH172 EJ38 EJ382  
 GB16 JA11A JB16B JB16C  
 JN01 YY00A  
 4J001 DA01 DB01 EA13 EB06 EB07  
 EB09 EB10 EB36 EB37 EC47  
 GA12 GA15 GA16 HA01 HA04  
 JA13 JB29 JB42